



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C08L 53/00, C08K 5/14, C08F 293/00 // (C08F 293/00, 214:18)</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO98/54259</p> <p>(43) 国際公開日 1998年12月3日(03.12.98)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/02269</p> <p>(22) 国際出願日 1998年5月25日(25.05.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/134780 1997年5月26日(26.05.97)</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES LTD.)[JP/JP] 〒530-0015 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 森川達也(MORIKAWA, Tatsuya)[JP/JP] 岸根 充(KISHINE, Mitsuru)[JP/JP] 白井善裕(SHIRAI, Yoshihiro)[JP/JP] 松本幸治(MATSUMOTO, Koji)[JP/JP] 〒566-0044 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka, (JP)</p>	<p>(74) 代理人 弁理士 青山 稔, 外(AOYAMA, Tamotsu et al.) 〒540-0001 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビル 青山特許事務所 Osaka, (JP)</p> <p>(81) 指定国 US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	
<p>(54)Title: FLUORINE-CONTAINING ELASTOMER COMPOSITION</p> <p>(54)発明の名称 含フッ素エラストマー組成物</p> <p>(57) Abstract A peroxide vulcanizable fluorine-containing elastomer composition composed of 100 parts by weight of a fluorine-containing block polymer comprising at least one kind of elastomeric chain segment and at least one kind of non-elastomeric chain segment and having a non-elastomeric chain segment content of less than 5 % by weight, 0.05 to 10 parts by weight of an organic peroxide and 0.1 to 10 parts by weight of a polyfunctional co-crosslinking agent. This composition has an improved processability in vulcanization molding while keeping excellent tensile properties, thermal resistance, oil resistance, high-temperature scaling properties, etc. equal to those of well-known peroxide vulcanizable fluorine-containing elastomer compositions.</p>		

(57)要約

少なくとも1種のエラストマー性ポリマー鎖セグメントおよび少なくとも1種の非エラストマー鎖セグメントからなる含フッ素ブロックポリマーであって、非エラストマー性ポリマー鎖セグメントの含有量が5重量%未満である含フッ素ブロックポリマー100重量部、有機過酸化物0.05～10重量部および多官能性共架橋剤0.1～10重量部を含有してなるパーオキサイド加硫系含フッ素エラストマー組成物。この組成物は、公知のパーオキサイド加硫含フッ素エラストマー組成物と同等の優れた引っ張り特性、耐熱性、耐油性、高温におけるシール性などを有しながら、加硫成形時の加工性が改良されている。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AM	アルメニア	FR	フランス	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AT	オーストリア	GB	ガボン	LT	リトアニア	SN	セネガル
AU	オーストラリア	GD	グレンダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
AZ	アゼルバイジャン	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BB	バルバドス	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BE	ベルギー	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア	TR	トルコ
BG	ブルガリア	HR	ギリシャ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
BH	バーレーン	HU	クロアチア	ML	マリ	UA	ウクライナ
BJ	ベナン	ID	インドネシア	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
BM	バハマ	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	US	米国
BN	ブルネイ	IL	イスラエル	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
BO	ボリビア	IS	アイスランド	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
BR	ブラジル	IT	イタリア	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラビア
BS	バハマ	JP	日本	NL	オランダ	ZW	ジンバブエ
BT	ブータン	KE	ケニア	NO	ノルウェー		
BV	バークレー	KM	ケルギスタン	NZ	ニュージーランド		
BW	ボツワナ	KP	北朝鮮	PL	ポーランド		
BY	ベラルーシ	KR	韓国	PT	ポルトガル		
BZ	ベリーズ	KZ	カザフスタン	RO	ルーマニア		
CA	カナダ	LC	セント・ルシア	RU	ロシア		
CC	ココス	LI	リヒテンシュタイン	SD	スーダン		
CD	コンゴ	LK	スリ・ランカ	SE	スウェーデン		
CE	セント・ヘレナ			SG	シンガポール		
CF	中央アフリカ			SI	スロベニア		
CG	コンゴ						
CH	スイス						
CI	コートジボワール						
CK	カメロン						
CL	チリ						
CM	中国						
CN	キューバ						
CO	コロンビア						
CR	ケネディ						
CZ	チェコ						
DE	ドイツ						
DK	デンマーク						
EE	エストニア						
ES	スペイン						

## 明 細 書

## 含フッ素エラストマー組成物

## 技術分野

- 5       本発明は、含フッ素エラストマー組成物に関し、さらに詳しくは、本発明は、公知のパーオキサイド加硫系含フッ素エラストマー組成物と同等の優れた引張り特性、耐熱性、耐油性、高温におけるシール性などを有しながら、成形加工性が改良されたパーオキサイド加硫系含フッ素エラストマー組成物に関する。

## 10       背景技術

- 含フッ素エラストマー加硫物は、優れた耐熱性、耐油性などを有していることから、各種の工業分野、例えば自動車、船舶、航空機、油圧機器、一般機械工業、公害関連部門などにおいて、Ｏリング、ガスケット、オイルシール、ダイヤフラム、ホース、ロール、シート材などの材料として用いられている。とりわけ、パーオキサイド加硫系含フッ素エラストマーは、  
15       ポリオール加硫やポリアミン加硫と異なり、フッ素ゴムが高いフッ素濃度を有する場合でも加硫が可能である。更に、ヨウ素をポリマー末端に有するフッ素ゴムは、金属酸化物を配合せずにパーオキサイド加硫が可能であるという利点がある。

- 20       しかしながら、このように優れた特性を有するものの、パーオキサイド加硫系含フッ素エラストマーは、加硫成形時における金型離型性や金型汚染性が劣るため、作業効率化が困難であるばかりでなく、複雑な形状の製品を成形する場合には亀裂や割れが発生することによる歩留まり低下など、生産性の悪化を招くことがあった。

- 25       そこで、金型成形性を改良するため外部離型剤や内部離型剤が使用され

ている。しかし、内部離型剤を使用すると、加硫物性が低下するという問題があり、一方、外部離型剤を使用する場合には成形回数が多くなると金型離型性改良効果が弱くなるため、外部離型剤を繰り返し塗布する必要があるばかりか、成形品表面に外部離型剤の痕跡が残り、製品価値が低下することもある。

また、パーオキサイド加硫においては、圧縮成形時に発生するバリ部の特に外気と接触する部分が十分に加硫されず、金型や製品表面を汚染する問題がある。

パーオキサイド加硫系含フッ素エラストマー組成物の上記問題を解決するために、すでに、様々な改良がなされているが、それぞれ欠点がある。

例えば、耐潤滑油性シール材を開示する特開昭59-40066号公報および含フッ素セグメント化ポリマーを開示する特公昭61-49327号公報に開示された含フッ素ブロックポリマーは、非エラストマー性ポリマー鎖セグメントの割合が5重量%以上であり、フッ素ゴム組成物として加硫して使用したときの諸物性の悪化が大きいという問題がある。

また、特開平8-176388号公報に開示されたフッ素ゴムと含フッ素ブロックポリマーを混合する方法で得られる非粘着性フッ素ゴム組成物は、一定の効果を達成するが、ここで用いられるフッ素ゴム系熱可塑性エラストマー中の非エラストマー成分の割合が大きく、フッ素ゴム組成物を調製する際、フッ素ゴムと含フッ素ブロックポリマーの混合が容易でないという欠点がある。

#### 発明の概要

本発明の目的は、上記先行技術のパーオキサイド加硫系含フッ素エラストマー組成物が有する問題や欠点を、この組成物が有する他の優れた性質を損なうことなく、解決することである。

本発明によれば、このような目的は、

- (a) 少なくとも1種のエラストマー性ポリマー鎖セグメントおよび少なくとも1種の非エラストマー性ポリマー鎖セグメントからなる含フッ素ブロックポリマーであって、非エラストマー性ポリマー鎖セグメントの含有量が5重量%未満である含フッ素ブロックポリマー100重量部、

(b) 有機過酸化物0.05～10重量部、好ましくは0.3～5重量部、より好ましくは1～5重量部および

(c) 多官能性共架橋剤0.1～10重量部、好ましくは0.5～8重量部、より好ましくは0.5～5重量部

- 10 を含有してなるパーオキサイド加硫系含フッ素エラストマー組成物により達成される。

#### 発明の詳細な説明

本発明の組成物に含まれる各成分を説明する。

- (a) 本発明で用いる含フッ素ブロックポリマーとして特に好ましい例は、
- 15 2種または3種のポリマー鎖セグメントから成る連鎖と、該連鎖の一端に存在するヨウ素原子ならびに該連鎖の他端に存在するアイオダイド化合物から少なくとも一個のヨウ素原子を除いた残基からなり、

前記ポリマー鎖セグメントの1種(連鎖が2種のポリマー鎖セグメントから成る場合)もしくは2種(連鎖が3種のポリマー鎖から成る場合)は、

- 20 (1) ビニリデンフルオライド/ヘキサフルオロプロピレンまたはペンタフルオロプロピレン/テトラフルオロエチレン(モル比45～90:5～50:0～35)ポリマー、特にビニリデンフルオライド/ヘキサフルオロプロピレン/テトラフルオロエチレン(モル比40～90:10～50:0～30)ポリマー

- 25 (2) パーフルオロ( $C_1 \sim C_3$ アルキルビニルエーテル)(複数個のエーテ

ル結合を含むものも包含する。以下同様。) / テトラフルオロエチレン /  
 ビニリデンフルオライド (モル比 15 ~ 75 : 0 ~ 85 : 0 ~ 85) ポリマ  
 ー、特にパーフルオロ ( $C_1 \sim C_3$  アルキルビニルエーテル) / テトラフル  
 オロエチレン (モル比 15 ~ 60 : 40 ~ 85) ポリマー、および

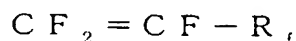
- 5 (3) テトラフルオロエチレン / プロピレン / 共重合成分 (例えば、エ  
 チレンイソブチレン、アクリル酸及びそのエステル、メタクリル酸及びそ  
 のエステル、ビニルフルオライド、ヘキサフルオロプロピレン、ビニリデ  
 ンフルオライド、クロロエチルビニルエーテル、クロロトリフルオロエチ  
 レン、パーフルオロ ( $C_1 \sim C_3$  アルキルビニルエーテル) (モル比 40 ~  
 10 70 : 30 ~ 60 : 0 ~ 20) ポリマーから選択された、分子量 3000  
 0 ~ 120 万のエラストマー性ポリマー鎖セグメントであり、

前記ポリマー鎖セグメントの残余は、

- (4) ビニリデンフルオライド / テトラフルオロエチレン (モル比 0 ~ 1  
 00 : 0 ~ 100) ポリマー、特にビニリデンフルオライド / テトラフル  
 15 オロエチレン (モル比 70 ~ 99 : 1 ~ 30) ポリマー、テトラフルオロエ  
 チレンホモポリマーまたはビニリデンフルオライドホモポリマー、

- (5) エチレン / テトラフルオロエチレン / ヘキサフルオロプロピレン、  
 3, 3, 3 - トリフルオロプロピレン - 1, 2 - トリフルオロメチル - 3,  
 3, 3 - トリフルオロプロピレン - 1 またはパーフルオロ ( $C_1 \sim C_3$  アル  
 20 キルビニルエーテル) (モル比 40 ~ 60 : 60 ~ 40 : 0 ~ 30) ポリマー、

(6) テトラフルオロエチレンと式 :



- (式中、 $R_1$  はトリフルオロメチル基または  $-OR_1$  (ここで、 $R_1$  は、炭素数 1 ~ 5 のパーフルオロアルキル基である) で示される基を表  
 25 す。)

で示される含フッ素ビニル化合物（モル比 85～99.7：0.3～15）ポリマー、

（7）ビニリデンフルオライド／テトラフルオロエチレン／クロロトリフルオロエチレン（モル比 50～99：0～30：1～20）ポリマー、

5 および

（8）ビニリデンフルオライド／テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン（モル比 60～99：0～30：1～10）ポリマーから選択された非エラストマー性ポリマー鎖セグメントであり、

エラストマー性ポリマー鎖セグメントと非エラストマー性ポリマー鎖セグメントの重量比が 95～100：0～5（ただし両端を除く）である、  
10 含フッ素ブロックポリマーが挙げられる。

この非エラストマー性ポリマー鎖セグメントの含有量が多いほど、加硫成形時の問題を改良する効果は大きい、その分、加硫物性を悪化させる。従って、非エラストマー性ポリマー鎖セグメントの含有量は 5 重量%未満、  
15 好ましくは 0.5～5 重量%未満、より好ましくは 0.5～3 重量%未満である。

含フッ素ブロックポリマーの典型的な構造は、たとえば式：



（式中、Q はアイオダイド化合物からヨウ素原子を除いた残基、A、B、  
20 …はそれぞれポリマー鎖セグメント（ただし、そのうちの少なくとも一つは含フッ素ポリマー鎖セグメントである。）、I は前記アイオダイド化合物から遊離したヨウ素原子、n は Q の結合手の数を表わす。）

で示され、基本的に、少なくとも 2 種のポリマー鎖セグメントから成る連鎖と、その両末端に結合した、ヨウ素原子ならびにアイオダイド化合物か  
25 ら少なくとも 1 個のヨウ素原子を除いた残基を必須成分として成る。

前記少なくとも2種のポリマー鎖セグメントは、それぞれ隣接するポリマー鎖セグメントとは互いに異種のもの（たとえばそれを構成するモノマー単位の構造や組成を異にするもの。）であり、それらの内の少なくとも1種は含フッ素ポリマー鎖セグメントであり、少なくとも1種のハードセグメントおよび少なくとも1種のソフトセグメントから成る。好ましくは、少なくとも1種のポリマー鎖セグメントは分子量30000以上を有するものであって、いわゆるテロマー領域を除くものである。また、前記アイオダイド化合物から少なくともヨウ素原子を除いた残基は、該アイオダイド化合物に重合性二重結合が存在する場合は、前記ポリマー鎖セグメントを構成するモノマーないし該アイオダイド化合物に由来する何らかの置換分を有するものである。これら含フッ素ブロックポリマーは、通常0.001～10重量%のヨウ素原子を含む。

(b)本発明で使用する有機過酸化物としては、加硫温度条件下でパーオキシラジカル発生する既知有機過酸化物ならいずれも使用できる。好ましい有機過酸化物の例は、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン等である。

有機過酸化物の含有量は、含フッ素ブロックポリマー(a)100重量部当たり、通常0.05～10重量部、好ましくは0.3～5重量部、より好ましくは1～5重量部である。

有機過酸化物の含有量が0.05重量部より少ないと、含フッ素ブロックポリマー(a)が十分架橋されず、一方10重量部を越えると、加硫物の物性を悪化させる。

(c)本発明で使用する多官能性共架橋剤としては、含フッ素エラストマ

一のパーオキサイド加硫において有機過酸化物と共に用いられる既知多官能性共架橋剤が使用できる。好ましい共架橋剤の例は、トリアリルシアヌレート、トリメタアリルイソシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアクリルホルマール、トリアリルトリメリテート、N, N'-m-フェニレンビスマレイミド、ジアリルフタレート、テトラアリルテレフタルアミド、トリス(ジアリルアミン)-S-トリアジン、亜リン酸トリアリル、N, N-ジアリルアクリルアミド等である。

多官能性共架橋剤の含有量は、含フッ素ブロックポリマー(a) 100重量部当たり、通常0.1~10重量部、好ましくは0.5~8重量部、より好ましくは0.5~5重量部である。

多官能性共架橋剤の含有量が0.1重量部より少ないと、含フッ素ブロックポリマー(a)が十分架橋されず、一方10重量部を越えると、加硫物の伸びが低下する。

本発明の含フッ素エラストマー組成物には、必要に応じて含フッ素エラストマー組成物に配合される通常の添加物、例えば充填材、加工助剤、可塑剤、着色剤、等を配合することができ、上記(b)および(c)とは異なる常套の加硫剤や加硫促進剤を一種またはそれ以上配合してもよい。また、本発明の効果を損なわない範囲において、公知のフッ素ゴムを混合してもよい。

本発明の含フッ素エラストマー組成物は、上記成分を、通常のゴム用加工機械、例えば、オープンロール、バンバリーミキサー、ニーダー等を用いて、混合することにより調製することができる。

本発明の含フッ素エラストマー組成物の加硫は、通常のフッ素ゴムの加硫条件下で行うことができる。例えば、金型に入れ、加圧下において120~200℃で1~60分保持することによってプレス加硫を行い、続い

て、120～250℃の炉中で0～48時間保持することによってオープン加硫を行うと、加硫ゴムを得ることができる。

#### 実施例

次に実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら

5 実施例によって何ら限定されるものではない。

なお実施例中の略号は次の意義を有するものである：VdF、ビニリデンフルオライド；HFP、ヘキサフルオロプロピレン；TFE、テトラフルオロエチレン；APS、過硫酸アンモニウム。

#### 含フッ素ブロックポリマーの合成

10 1) 比較例1で使用する含フッ素ポリマーの合成

内容積6000mlの耐圧反応槽に、純水3000ml、パーフルオロオクタン酸アンモニウム6gを入れ、内部空間を純窒素ガスで十分に置換した後、攪拌下、80℃で、TFE/VdF/HFP(11/20/69モル比)混合ガスにより、15kgf/cm<sup>2</sup>・Gに加圧した。APS0.4重量%水溶液10mlを圧入した。直ちに重合反応が始まって圧力降下が起  
15 こるので、14kgf/cm<sup>2</sup>・Gまで低下したとき、TFE/VdF/HFP(20/50/30モル比)混合ガス(追加仕込みガス)により15kgf/cm<sup>2</sup>・Gまで再加圧し、以後このやり方で14～15kgf/cm<sup>2</sup>・Gの圧力範囲に維持しつつ重合を継続した。

20 重合途中で、追加仕込みガスの仕込み量が合計で25gになったときにICF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>14.6gを仕込み、かつ重合開始から3時間ごとにAPS0.4重量%水溶液10mlを圧入した。追加仕込みガスの量が合計で1000gとなった時点で降温、放圧して重合を停止した。重合時間は18時間であった。生成したディスパージョンの固形分濃度は2  
25 4.8重量%であった。

このディスパージョンを、強力な剪断力を有するラインミキサーにより凝析し、凝析物を水洗、乾燥して、ムーニー粘度  $ML_{1+1, 100} = 50$  を有する含フッ素エラストマー (990 g) が得られた。

## 2) 含フッ素ブロックポリマー①の合成

- 5      1) と同様の操作でディスパージョンを調製した後、槽内を純窒素ガスで十分に置換後、TFEで槽圧を  $1 \text{ kgf/cm}^2 \cdot G$  まで昇圧し、APS 0.4 重量%水溶液 10 ml を圧入した。直ちに重合反応が始まって圧力降下が起こるので、 $0 \text{ kgf/cm}^2 \cdot G$  まで低下したとき、TFEで  $1 \text{ kgf/cm}^2 \cdot G$  まで再加圧し、TFEの追加仕込み量が合計で 25 g となり重合開始圧力である  $1 \text{ kgf/cm}^2$  となった時点で、降温、放圧して重合を停止した。重合時間は2時間30分であった。
- 10

- 生成したディスパージョンの固形分濃度は25.5重量%で、1) と同様の操作で凝析、水洗、乾燥して得られた含フッ素ブロックポリマーのムーニー粘度  $ML_{1+1, 100} = 80$  であり、得量は1020 gであった。
- 15      PTFEセグメントの含有量は2.5重量%に相当する(仕込み量から計算)。

## 3) 含フッ素ブロックポリマー②の合成

- 1) と同様の操作でディスパージョンを調製した後、槽内を純窒素ガスで十分に置換後、VdFで槽圧を  $1.5 \text{ kgf/cm}^2 \cdot G$  まで昇圧し、APS 0.4 重量%水溶液 10 ml を圧入した。直ちに重合反応が始まって圧力降下が起こるので、 $1.4 \text{ kgf/cm}^2 \cdot G$  まで低下したとき、VdFで  $1.5 \text{ kgf/cm}^2 \cdot G$  まで再加圧し、VdFの追加仕込み量が45 gとなった時点で、降温、放圧して重合を停止した。重合時間は1時間10分であった。
- 20

- 生成したディスパージョンの固形分濃度は25.8重量%で、1) と同様の操作で凝析、水洗、乾燥して得られた含フッ素ブロックポリマーのム
- 25

ーニー粘度 $ML_{1+1}$ 。100℃は95であり、1041gのゴムが得られた。PVdFセグメントの含有量は4.5重量%に相当する。

#### 4) 比較例2で使用する含フッ素ブロックポリマー③の合成

1)と同様の操作でディスパージョンを調製した後、槽内を純窒素ガス  
5 で十分に置換した後、TFEで槽圧1kgf/cm<sup>2</sup>Gまで昇圧し、APSの  
0.4重量%水溶液10mlを圧入した。直ちに重合反応が始まって圧力降  
下が起こるので、0kgf/cm<sup>2</sup>Gまで低下した時、TFEで1kgf/cm<sup>2</sup>G  
まで再加圧した。この圧力降下およびTFEの追加仕込みを繰り返し、T  
FEの追加仕込み量が合計で110gとなった時点で、降温、放圧して重  
10 合を停止した。重合時間は8時間30分であった。なお、重合開始3時間  
後、および6時間後に、それぞれAPSの0.4%水溶液10mlを圧入し  
た。

生成したディスパージョンの固形分濃度は27.0重量%で、1)と同  
様の操作で凝析、水洗、乾燥して得られた含フッ素ブロックポリマーのム  
ーニー粘度 $ML_{1+1}$ 。100℃は104であり、収得量は1101gであ  
15 った。PTFEセグメントの含有量は10.0重量%に相当する。

#### 5) 比較例3で使用する含フッ素ポリマーの合成

内容量6000mlの耐圧反応槽に、純水3000ml及びパーフルオロ  
オクタン酸アンモニウム6gを入れ、内部空間を純窒素ガスで十分に置換  
20 した後、攪拌下、80℃で、VdF/HFP(50/50モル比)混合ガ  
スにより、15kgf/cm<sup>2</sup>・Gに加圧した。APS0.4重量%水溶液10  
mlを圧入した。直ちに重合反応が始まって圧力降下が起こるので、14  
kgf/cm<sup>2</sup>・Gまで低下したとき、VdF/HFP(78/22モル比)  
混合ガス(追加仕込みガス)により15kgf/cm<sup>2</sup>・Gまで再加圧し、以  
25 後このやり方で14~15kgf/cm<sup>2</sup>・Gの圧力範囲に維持しつつ重合を

継続した。

重合途中で、追加仕込みガスの仕込み量が合計で 25 g になったときに、  
 $\text{ICF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{I}$  4.6 g を仕込み、かつ重合開始から 3 時間  
 ごとに APS 0.4 重量% 水溶液 10 ml を圧入した。追加仕込みガスの  
 5 量が合計で 1000 g となった時点で降温、放圧して重合を停止した。重合時間は 28 時間であった。生成したディスパージョンの固形分濃度は 24.7 重量% であった。

このディスパージョンを、強力な剪断力を有するラインミキサーにより凝析し、凝析物を水洗、乾燥して、ムーニー粘度  $\text{ML}_{1+1, 100^\circ\text{C}} =$   
 10 66 を有する含フッ素エラストマー (993 g) が得られた。

#### 6) 含フッ素ブロックポリマー④の合成

5) と同様の操作でディスパージョンを調製した後、槽内を純窒素ガスで充分置換した後、TFE で槽圧  $1 \text{ kgf/cm}^2 \cdot \text{G}$  まで昇圧し、APS の 0.4 重量% 水溶液 10 ml を圧入した。直ちに重合反応が始まって圧力  
 15 降下が起こるので、 $0 \text{ kgf/cm}^2 \cdot \text{G}$  低下したとき、TFE で  $1 \text{ kgf/cm}^2 \cdot \text{G}$  まで再加圧し、TFE の追加仕込み量が合計で 45 g となり重合開始圧力である  $1 \text{ kgf/cm}^2 \cdot \text{G}$  となった時点で降温、放圧して重合を、停止した。重合時間は 5 時間であった。

生成したディスパージョンの固形分濃度は 25.7 重量% で、5) と同  
 20 様の操作で凝析、水洗、乾燥して得られるゴムのムーニー粘度  $\text{ML}_{1+1, 100^\circ\text{C}}$  は 86 であり、1039 g のゴムが得られた。PTFE セグメントの含有量は 4.5 重量% に相当する。

#### 実施例 1～3 および比較例 1～3

表 1 に示す配合成分を順次加えながらゴムロール上で十分混練りし、そ  
 25 のまま一夜放置して熟成させた。これを再びロール上で混練りした後、表

1の所定の条件でプレス加硫およびオープン加硫を行い、シート状加硫ゴムおよびOリングを得た。

得られたシート状加硫ゴムおよびOリングについての物性や金型成形性は次に示す方法により測定または評価した。

- 5 (1)加硫物の硬さはJIS-K6253タイプAに準じて、100%引張応力、引張強さおよび伸びはJIS-K6301に準じて測定した。

(2)圧縮永久ひずみはJIS-B2401に規定された運動用OリングのP-24を使用し、200℃×70時間、25%圧縮の条件でJIS-K6301に準じて測定した。

- 10 (3)金型成形性の評価は、JIS-B2401に規定された運動用OリングのP-8の金型(65個取り)で外部離型剤を用いずに3ショットのプレス加硫(1ショット:170℃4分間)を行い、下記の2点で評価した。なお、金型離型性を評価する時、配合成分を加えたゴムは、40℃で7日間放置した後、プレス加硫する。これは配合成分であるトリアリル
- 15 イソシアヌレート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサンが、表面にブリードし、金型成形性が悪くなる夏期の状態を想定している。使用した金型の材質は、表面に硬質クロムメッキをした鉄製である。

#### 金型成形性評価項目

- 20 1. 金型から加硫物を取る際に、Oリングが金型に粘着し、バリ食い切り部分で切れて金型に残る個数の3ショットの合計。
2. 金型から加硫物を取る際に、バリの一部が金型を汚すかどうか。

表 1

配合成分 (重量部)	実施例 1 含フッ素プロッ クポリマー① 100	実施例 2 含フッ素プロッ クポリマー② 100	比較例 1 (1)で得た ポリマー 100	比較例 2 含フッ素プロッ クポリマー③ 100	実施例 3 含フッ素プロッ クポリマー④ 100	比較例 3 (5)で得た ポリマー 100
加硫条件	MTカーボンブラック	20	20	20	20	20
	トリアリルイソシアヌ レート	4	4	4	4	4
	2,5-ジメチル-2, 5-ジ(1-ブチルパー オキシ)ヘキサン	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	プレス加硫	160℃× 10分 180℃× 4時間	160℃× 10分 180℃× 4時間	160℃× 10分 180℃× 4時間	160℃× 10分 180℃× 4時間	160℃× 10分 180℃× 4時間
加硫物性	100%引張応力 (kgf/cm <sup>2</sup> )	45	52	38	41	23
	引張強さ (kgf/cm <sup>2</sup> )	274	269	251	269	239
	伸び (%)	310	310	340	460	470
	硬さ	74	74	72	86	67
金型成形性	圧縮永久ひずみ (%)	23	23	23	26	27
	金型に残るリングの 個数	0	10	50	0	1
	バリの一部による金型 の汚染	なし	なし	なし	なし	あり

実施例 1 および 2 の含フッ素ブロックポリマー（それぞれ、ビニリデンフルオライド／テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン エラストマーに P T F E セグメント 2.5 重量%、P V d F セグメント 4.5 重量%含有）は、比較例 1 の公知のパーオキサイド加硫用フッ素ゴム（ビ  
5 ニリデンフルオライド／テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン エラストマー）に比べ、金型に残る O リングの個数が少なく、また、バリの一部による汚染もないことから金型成形性に優れる。

比較例 2 の含フッ素ブロックポリマーは、P T F E セグメントの含有量が 10 重量%で、金型成形性に優れるが、加硫物性の硬さが大きくなる、  
10 圧縮永久ひずみが悪いという欠点があり、これは、P T F E セグメントの割合が大きいことが原因である。

実施例 3 の含フッ素ブロックポリマー（ビニリデンフルオライドヘキサフルオロプロピレンエラストマーに P T F E セグメント 4.5 重量%含有）は、比較例 3 の公知のパーオキサイド加硫用フッ素ゴム（ビニリデンフルオラ  
15 イド／ヘキサフルオロプロピレンエラストマー）に比べ、バリの一部による汚染がないことから金型成形性に優れる。

## 請 求 の 範 囲

1. (a)少なくとも1種のエラストマー性ポリマー鎖セグメントおよび  
少なくとも1種の新エラストマー性ポリマー鎖セグメントからなる含フッ  
素ブロックポリマーであって、非エラストマー性ポリマー鎖セグメントの  
5 含有量が5重量%未満である含フッ素ブロックポリマー100重量部、  
(b)有機過酸化物0.05～10重量部、  
および  
(c)多官能性共架橋剤0.1～10重量部  
を含有してなるパーオキサイド加硫系含フッ素エラストマー組成物。
- 10 2. 該含フッ素ブロックポリマーのエラストマー性ポリマー鎖セグメン  
トがビニリデンフルオライド／テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロ  
プロピレンポリマー、ビニリデンフルオライド／ヘキサフルオロプロピレ  
ンポリマーおよびテトラフルオロエチレン／パーフルオロアルキルビニル  
15 エーテルポリマーから選択された少なくとも1種のポリマー鎖セグメント  
であり、非エラストマー性ポリマー鎖セグメントがポリテトラフルオロエ  
チレンまたはポリビニリデンフルオライドである請求項1に記載の組成物。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/02269

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>6</sup> C08L53/00, C08K5/14, C08F293/00 // (C08F293/00, C08F214:18)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>6</sup> C08L53/00, C08K5/14, C08F293/00-297/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 53-86786, A (Daikin Industries, Ltd.), October 29, 1986 (29. 10. 86), Claims & US, 4158678, A	1-2
A	JP, 8-176388, A (The Fujikura Rubber Ltd.), July 9, 1996 (09. 07. 96), Claims (Family: none)	1-2

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
July 14, 1998 (14. 07. 98)Date of mailing of the international search report  
July 21, 1998 (21. 07. 98)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 98/02269

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>8</sup> C08L53/00, C08K5/14, C08F293/00// (C08F293/00, C08F214:18)

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>8</sup> C08L53/00, C08K5/14, C08F293/00-297/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 53-86786, A (ダイキン工業株式会社) 29. 10 月. 1986 (29. 10. 86), 特許請求の範囲 & US, 4158678, A	1-2
A	J P, 8-176388, A (藤倉ゴム株式会社) 9. 7月. 19 96 (09. 07. 96), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-2

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 07. 98

国際調査報告の発送日

21.07.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

一色 由美子

印

4 J

7537

電話番号 03-3581-1101 内線 3458

様式PCT/ISA/210 (第2ページ) (1992年7月)

